

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 octobre 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/092069 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01G 1/02,
9/02, 15/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000850

(22) Date de dépôt international : 6 avril 2004 (06.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/04285 7 avril 2003 (07.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3 rue Michel Ange,
F-75016 Paris (FR).

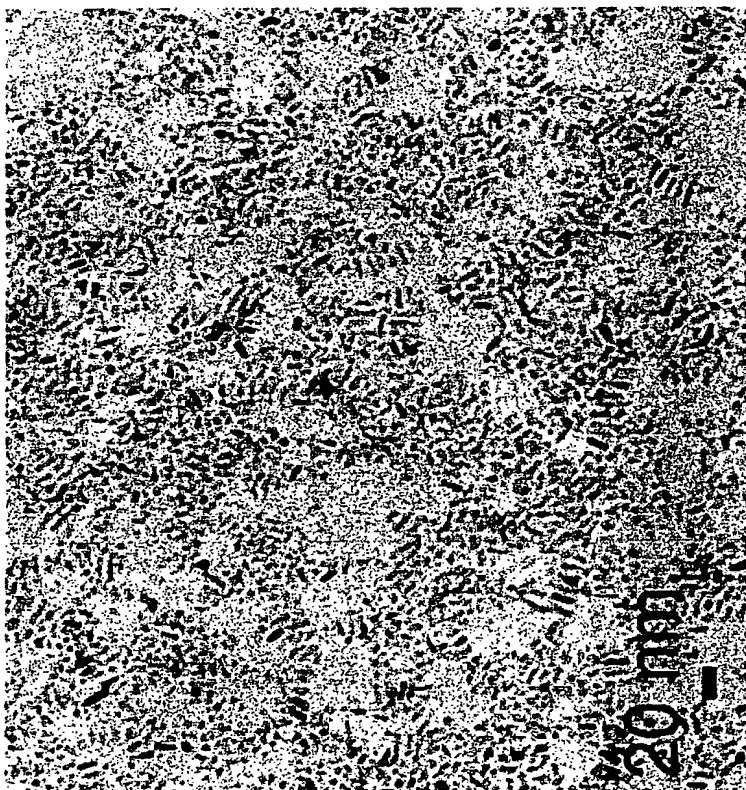
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KAHN,
Myrtil [FR/FR]; 110 Grande Rue Saint Michel, F-31400
Toulouse (FR). MONGE, Miguel [ES/FR]; 8 rue
Saint-Joseph, F-31400 Toulouse (FR). MAISONNAT,
André [FR/FR]; 12 rue du Canigou, F-31120 Roquettes
(FR). CHAUDRET, Bruno [FR/FR]; 21 rue du Breil,
F-31120 Vigoulet Auzil (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF A COMPOSITION OF NANOPARTICLES OF AT LEAST ONE CRYSTALLINE METAL OXIDE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE NANOPARTICULES D'AU MOINS UN OXYDE METALLIQUE CRISTALLIN



(57) Abstract: The invention relates to a method for the preparation of a composition of nanoparticles of at least one crystalline metal oxide from at least one organometallic precursor. One precursor (s) which can react spontaneously to oxidation is selected; a liquid solution of said precursor(s) is produced in a solvent non-aqueous medium, and said liquid solution is placed in contact with at least one oxidant in adapted reactional conditions in order to directly result in the production of nanoparticles of crystalline metal oxide(s). The invention also relates to a composition of nanoparticles obtained in the form of a colloidal liquid solution.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition de nanoparticules d'au moins un oxyde métallique cristallin à partir d'au moins un précurseur organométallique. On choisit un(des) précurseur(s) spontanément réactif(s) à l'oxydation, on réalise une solution liquide de ce(ces) précurseur(s) dans un milieu solvant non aqueux, et on met cette solution liquide en contact avec au moins un oxydant dans des conditions réactionnelles adaptées pour entraîner directement la production de nanoparticules d'oxyde(s) métallique(s) cristallin(s). L'invention concerne

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/092069 A3



(74) Mandataire : Cabinet BARRE LAFORGUE & associés; 95 rue des Amidonniers, F-31000 Toulouse (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 10 mars 2005

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01G1/02 C01G9/02 C01G15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	K. SOULANTICA, A. MAISONNAT, M.-C. FROMEN, M.-J. CASANOVE, P. LECANTE, B. CHAUDRET: "Synthesis and self-assembly of Monodisperse Indium Nanoparticles Prepared from the Organometallic Precursor 'InCp!'" ANGEWANDTE CHEMIE INT. ED., vol. 40, no. 2, 2001, pages 448-451, XP002266276 Weinheim	1-24
X	the whole document ----- -/--	20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2004

Date of mailing of the international search report

23/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	C. NAYRAL, E. VIALA, P. FAU, F. SENOCQ, J.-J. JUMAS, A. MAISONNAT, B. CHAUDRET: "Synthesis of Tin and Tin Oxide Nanoparticles of Low Size Dispersity for Application in Gas Sensing" CHEMISTRY AN EUROPEAN JOURNAL, vol. 6, no. 22, 2000, pages 4082-4090, XP002304770 WEINHEIM cited in the application the whole document	20
A	K. SOULANTICA, A. MAISONNAT, F. SENOCQ, M.-C. FROMEN, M.-J. CASANOVE, B. CHAUDRET: "Selective Synthesis of Novel In and In ₃ Sn Nanowires by an Organometallic Route at Room Temperature" ANGEWANDTE CHEMIE INT. ED., vol. 40, no. 16, 2001, - 2984 pages 2983-2986, XP002266277 weinheim the whole document	1-24
A	C. NAYRAL, E. VIALA, V. COLLIÈRE, P. FAU, F. SENOCQ, A. MAISONNAT, B. CHAUDRET: "Synthesis and use of a novel SnO ₂ nanomaterial for gas sensing" APPLIED SURFACE SCIENCE, vol. 164, 2000, pages 219-226, XP002266278 page 222, line 33 - line 41	1-24
X		20
A	C. NAYRAL, T. OULD-ELY, A. MAISONNAT, B. CHAUDRET, P. FAU, L. LESCOUZÈRES, A. PEYRE-LAVIGNE: "A Novel Mechanism for the Synthesis of Tin/Tin oxide nanoparticles of low size Dispersion and of nanostructured SnO ₂ for the sensitive layers of Gas Sensors" ADVANCED MATERIALS, vol. 11, no. 1, 1999, pages 61-63, XP002266279 figure 1	1-24
X		20
A	CORDENTE N ET AL: "SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF NICKEL NANORODS" NANO LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 1, no. 10, 30 August 2001 (2001-08-30), pages 565-568, XP001089845 ISSN: 1530-6984 the whole document	1-24
	-/--	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DING Y ET AL: "NANOSCALE MAGNESIUM HYDROXIDE AND MAGNESIUM OXIDE POWDERS: CONTROL OVER SIZE, SHAPE, AND STRUCTURE VIA HYDROTHERMAL SYNTHESIS" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 13, no. 2, 1 February 2001 (2001-02-01), pages 435-440, XP001005173 ISSN: 0897-4756 table 3	20
X	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 200029 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 2000-329726 XP002266280 & CN 1 245 777 A (GUANGZHOU INST CHEM CHINESE ACAD) 1 March 2000 (2000-03-01) abstract -----	20-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000850

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 1245777	A	01-03-2000	NONE

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01G1/02, C01G9/02 C01G15/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	K. SOULANTICA, A. MAISONNAT, M.-C. FROMEN, M.-J. CASANOVE, P. LECANTE, B. CHAUDRET: "Synthesis and self-assembly of Monodisperse Indium Nanoparticles Prepared from the Organometallic Precursor 'InCp!'" ANGEWANDTE CHEMIE INT. ED., vol. 40, no. 2, 2001, pages 448-451, XP002266276 Weinheim	1-24
X	le document en entier ----- -/--	20

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/11/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siebel, E

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	C. NAYRAL, E. VIALA, P. FAU, F. SENOCQ, J.-J. JUMAS, A. MAISONNAT, B. CHAUDRET: "Synthesis of Tin and Tin Oxide Nanoparticles of Low Size Dispersity for Application in Gas Sensing" CHEMISTRY AN EUROPEAN JOURNAL, vol. 6, no. 22, 2000, pages 4082-4090, XP002304770 WEINHEIM cité dans la demande le document en entier	20
A	K. SOULANTICA, A. MAISONNAT, F. SENOCQ, M.-C. FROMEN, M.-J. CASANOVE, B. CHAUDRET: "Selective Synthesis of Novel In and In ₃ Sn Nanowires by an Organometallic Route at Room Temperature" ANGEWANDTE CHEMIE INT. ED., vol. 40, no. 16, 2001, - 2984 pages 2983-2986, XP002266277 weinheim le document en entier	1-24
A	C. NAYRAL, E. VIALA, V. COLLIÈRE, P. FAU, F. SENOCQ, A. MAISONNAT, B. CHAUDRET: "Synthesis and use of a novel SnO ₂ nanomaterial for gas sensing" APPLIED SURFACE SCIENCE, vol. 164, 2000, pages 219-226, XP002266278 page 222, ligne 33 - ligne 41	1-24
X	C. NAYRAL, T. OULD-ELY, A. MAISONNAT, B. CHAUDRET, P. FAU, L. LESCOUZÈRES, A. PEYRE-LAVIGNE: "A Novel Mechanism for the Synthesis of Tin/Tin oxide nanoparticles of low size Dispersion and of nanostructured SnO ₂ for the sensitive layers of Gas Sensors" ADVANCED MATERIALS, vol. 11, no. 1, 1999, pages 61-63, XP002266279 figure 1	20
A	CORDENTE N ET AL: "SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF NICKEL NANORODS" NANO LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 1, no. 10, 30 août 2001 (2001-08-30), pages 565-568, XP001089845 ISSN: 1530-6984 le document en entier	1-24

-/--

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DING Y ET AL: "NANOSCALE MAGNESIUM HYDROXIDE AND MAGNESIUM OXIDE POWDERS: CONTROL OVER SIZE, SHAPE, AND STRUCTURE VIA HYDROTHERMAL SYNTHESIS" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 13, no. 2, 1 février 2001 (2001-02-01), pages 435-440, XP001005173 ISSN: 0897-4756 tableau 3</p>	20
X	<p>-----</p> <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200029 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 2000-329726 XP002266280 & CN 1 245 777 A (GUANGZHOU INST CHEM CHINESE ACAD) 1 mars 2000 (2000-03-01) abrégé</p> <p>-----</p>	20-24

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 1245777	A	01-03-2000	AUCUN